


書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁 (J P)
(12)【公報種別】公開特許公報 (A) 
(11)【公開番号】特開 2 0 0 1 - 1 4 7 6 (P 2 0 0 1 - 1 4 7 6 A)
(43)【公開日】平成 1 3 年 1 月 9 日 (2 0 0 1 . 1 . 9)
(54)【発明の名称】ガスバリア性二軸延伸ブローボトル
(51)【国際特許分類第 7 版】

B32B 27/36
9/00
27/20
B65D 1/09
// B29C 49/08
B29L 22:00

【F I】

B32B 27/36
9/00 A
27/20 Z
B29C 49/08
B65D 1/00 B

【審査請求】未請求

【請求項の数】6

【出願形態】O L

【全页数】8

- (21)【出願番号】特願平 1 1 - 1 7 6 5 5 2
(22)【出願日】平成 1 1 年 6 月 2 3 日 (1 9 9 9 . 6 . 2 3)
(71)【出願人】

【識別番号】0 0 0 0 0 2 0 0 4

【氏名又は名称】昭和電工株式会社

【住所又は居所】東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

(71)【出願人】

【識別番号】0 0 0 1 8 6 8 5 4

【氏名又は名称】昭和アルミニウム缶株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区飯田橋 3 丁目 6 番 5 号

(72)【発明者】

【氏名】長尾 勇志

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区千鳥町 3 - 2
昭和電工株式会社総合研究所川崎研究室千鳥内

(72)【発明者】

【氏名】田村 堅志

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区千鳥町 3 - 2
昭和電工株式会社総合研究所川崎研究室千鳥内

(72)【発明者】

【氏名】宮内 乙彦

【住所又は居所】東京都港区芝大門一丁目13番9号昭和電工株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】大西 健介

【住所又は居所】東京都千代田区飯田橋3丁目6番5号
昭和アルミニウム缶株式会社内

(74)【代理人】

【識別番号】100070378

【弁理士】

【氏名又は名称】菊地 精一

【テーマコード（参考）】

3E033

4F100

4F208

【Fターム（参考）】

3E033 AA01 BA17 BB01 BB04 BB08 CA03 CA07 CA16 FA03 GA02

4F100 AA03B AA33B AH03B AK01B AK41A AK41C AK42A AK42C AK47B AK69B BA03

BA06 BA10A BA10C BA15 DA01 EJ38 GB16 JA20B JD02B JJ03 JK01 JK10 JL01

JL02 JL03 JN01 YY00A YY00B YY00C

4F208 AA10 AA19 AA24 AA25 AA26 AA29 AB16 AB19 AE10 AG03 AG07 AH55 LA02

LA05 LB01 LB22 LG03 LG06 LG26 LN03 LN28

要約

(57)【要約】

【課題】

構造材樹脂としてポリエステル樹脂を使用し、中間層として加工性に優れたMXD6をバリア性樹脂として使用し、軽量で、剛性が高く、耐熱性があり、透明性、耐衝撃性、ガスバリア性並びに生産性に優れたポリエステル樹脂製の多層二軸延伸ブローボトルの提供。

【解決手段】

ポリエステル樹脂／バリア性樹脂／ポリエステル樹脂の3層からなる二軸延伸ブローボトルにおいて、中間層のバリア性樹脂として、正電荷有機化合物とイオン交換反応により得られた珪酸塩複合体であって、10%以上（個数）が、アスペクト比200以上の形態でガスバリア性樹脂中に微細分散している珪酸塩複合体を、0.1ないし10重量%の割合で含むバリア性樹脂を用いたガスバリア性二軸延伸ブローボトル。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステル樹脂／バリア性樹脂／ポリエステル樹脂の3層からなる二軸延伸ブローボトルにおいて、中間層のバリア性樹脂として、正電荷有機化合物でイオン交換反応させた珪酸塩複合体を、0.1ないし10重量%の割合で含むバリア性

樹脂を用いたガスバリア性二軸延伸ブローボトル。

【請求項 2】

構造材樹脂として使用するポリエステル樹脂が、その 50 重量%以上がポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートの中のいずれか一つのセグメントを有する樹脂である請求項 1 に記載のガスバリア性二軸延伸ブローボトル。

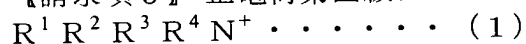
【請求項 3】

珪酸塩複合体のうち 10 %以上（個数）がアスペクト比 50 以上の形態でガスバリア性樹脂中に微細分散している請求項 1 に記載のガスバリア性二軸延伸ブローボトル。

【請求項 4】

珪酸塩複合体における正電荷有機化合物が、第一アミン、第二アミン、第三アミン及びそれらの塩化物、第四級アンモニウム、アミン化合物、アミノ酸誘導体、窒素含有複素環化合物あるいはホスホニウム塩である請求項 3 に記載のガスバリア性二軸延伸ブローボトル。

【請求項 5】 正電荷第四級アンモニウムイオンが、一般式（1）



【式中 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4

は同一または異なり、炭素数 1 ないし 40 のアルキル基、水素原子もしくは $[(CH_2CH_2O)_nR^5]$ 基（ R^5

は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基または水素原子、 $n \geq 1$ ）であり、かつ $R^1 \sim R^4$ のうち一つ以上が $(CH_2CH_2O)_nR^5$

基】である請求項 4 に記載のガスバリア性二軸延伸ブローボトル。

【請求項 6】

ガスバリア性樹脂がエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物（EVOH）またはポリメタキシリレンジアミンアジペート（MXD6）である請求項 1 に記載のガスバリア性二軸延伸ブローボトル。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ビール、コーラ、サイダーのごとき CO_2 ガスを含有し、 CO_2

ガスの漏洩と品質面から酸化を嫌う液体を収納するためのガスバリア性を有するポリエステル樹脂系二軸延伸ブローボトルに関し、特に酸素ガス及び CO_2 ガスのバリア性を改善したポリエステル樹脂二軸延伸ブローボトルに関する。

【0002】

【従来の技術】 医薬、化粧品原料、などの易酸化性または酸化されてはならない化学薬品類、ぶどう酒、ビール、コーラなどのように品質面から酸化を嫌うあるいは CO_2

ガスを含有する飲食品のようにガスバリア性を必要とする容器に従来ガラスびんが用いられてきた。ガラスびんはガスバリア性、耐食性、商品としての見栄えも良い優れた容器ではあるが、包装材としては製品重量があり、また耐衝撃性が極めて小さくもろくて破損し易い重大な欠点がある。これに対し、熱可塑性樹脂、特にポリエステル樹脂を用いた二軸延伸ブローボトルは、軽量であり、コストも安く、透明性、耐食性、耐衝撃性に優れた容器を製造することが可能であるが、ガスバリア性が小さいため品質面から酸化を嫌う商品の容器としては問題があった。

【0003】このガスバリア性を改良するため、3層のポリエチレンテレフタレート（以下「PET」という。）の二軸延伸ブローボトルの中間層として、エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物（主としてエチレン-ビニルアルコール共重合体、以下「EVOH」という。）、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメタキシリレンジアミンアジペート（以下「MXD6」という。）などのガスバリア性樹脂を使用したガスバリア性多層二軸延伸ブローボトルが提案され、実用化されている。該延伸ブローボトルの中間層として使用されるバリア性樹脂のうち、EVOHは吸湿するとガスバリア性の性能が低下することが知られており、またポリ塩化ビニリデンは高価であり焼却すると有害なダイオキシンが発生する問題を有している。一方MXD6は他のEVOHやポリ塩化ビニリデンなどのバリア性樹脂のような問題点はなく、更にこれらの樹脂に比して成形加工性に優れている利点がある反面、バリア性樹脂としては酸素ガスバリア性が低いという欠点があり、この改善が求められていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、構造材樹脂としてポリエステル樹脂を使用し、中間層として加工性に優れたMXD6をバリア性樹脂として使用し、軽量で、剛性が高く、耐熱性があり、透明性、耐衝撃性、ガスバリア性並びに生産性に優れたポリエステル樹脂製の多層二軸延伸ブローボトルの提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、[1]

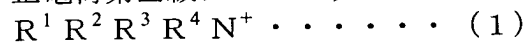
ポリエステル樹脂／バリア性樹脂／ポリエステル樹脂の3層からなる二軸延伸ブローボトルにおいて、中間層のバリア性樹脂として、正電荷有機化合物でイオン交換反応させた珪酸塩複合体を、0.1ないし10重量%の割合で含むバリア性樹脂を用いたガスバリア性二軸延伸ブローボトル、【0006】[2]

構造材樹脂として使用するポリエステル樹脂が、その50重量%以上がポリエチレンテレフタレート（以下「PET」という。）、ポリブチレンテレフタレート（以下「PBT」という。）及びポリエチレンナフタレート（以下「PEN」という。）のうちのいずれか一つのセグメントを有する樹脂である上記[1]に記載のガスバリア性二軸延伸ブローボトル、[3]

珪酸塩複合体のうち10%以上（個数）が、アスペクト比50以上の形態でガスバリア性樹脂中に微細分散している上記[1]に記載のガスバリア性二軸延伸ブローボトル、[4]

珪酸塩複合体における正電荷有機化合物が、第一アミン、第二アミン、第三アミン及びそれらの塩化物、第四級アンモニウム、アミン化合物、アミノ酸誘導体、窒素含有複素環化合物あるいはホスホニウム塩である上記〔３〕に記載のガスバリア性二軸延伸ブローボトル、〔５〕

正電荷第四級アンモニウムイオンが、一般式（１）



〔式中 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4

は同一または異なり、炭素数１ないし４０のアルキル基、水素原子もしくは〔 $(CH_2CH_2O)_nR^5$ 基（ R^5

は炭素数１～５のアルキル基または水素原子、 $n \geq 1$ ）であり、かつ $R^1 \sim R^4$ のうち一つ以上が〔 $(CH_2CH_2O)_nR^5$

基〕である上記〔４〕に記載のガスバリア性二軸延伸ブローボトル、及び〔６〕ガスバリア性樹脂がエチレン－酢酸ビニル共重合体のケン化物（ＥＶＯＨ）またはポリメタキシリレンジアミンアジペート（ＭＸＤ６）である上記〔１〕に記載のガスバリア性二軸延伸ブローボトル、を開発することにより上記の課題を解決した。

【０００７】

【発明の実施の形態】本発明では構造材樹脂としてポリエステル樹脂を使用する。該ポリエステル樹脂としては、その５０重量%以上がＰＥＴ、ＰＢＴまたはＰＥＮの重合体もしくはこれを主体とする共重合体またはこれらのセグメントを有する重合体の混合物からなる。このうちＰＥＴはストレッチブローした時に透明性があり、剛性も高くかつコストが安価であるので最も適した材料と考えられる。ＰＢＴは剛性も高いがＰＥＴよりもコストが高く不透明なものであるが、高温処理に耐えるので、レトルト処理などの高温処理を必要とする内容物のための容器の構造材樹脂として有用である。ＰＥＮは透明性があり、高温処理にも耐える優れた材料ではあるがコストが高く、使用面に制限がある。また熱処理ビールなど１００℃以下の耐熱性が必要な場合はＰＥＮとＰＥＴの共重合体または溶融ブレンド物が使用できる。したがってＰＥＴはコストが安く、二軸延伸ブローした製品の透明度も高いところからビールやコーラなど、特に熱処理を必要としない内容物のためには最も好ましい構造材樹脂である。

【０００８】本発明において使用するガスバリア性樹脂としては、ガスバリア性のある熱成形可能な熱可塑性樹脂が使用される。ガスバリア性樹脂の最も適当な例としては、エチレン－ビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）を挙げることができ、例えば、エチレン含有量が２０～６０モル%、特に２５～５０モル%であるエチレン－酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が９６モル%以上、特に９９モル%以上となるようにケン化して得られる共重合体ケン化物が使用される。このエチレン－ビニルアルコール共重合体ケン化物は、フィルムを形成し得るにたる分子量を有することが好ましく、このためにはフェノール：水の重量比で８５：１５の混合溶媒中、３０℃で測定して０．０１ｄｌ／ｇ以上、特に０．０５ｄｌ／ｇ以上の粘度を有することが好ましい。また前記特性を有するガスバリア性樹脂の他の例としては、芳香族ポリアミド類、例えばポリメタキシレンアジパミ

ド (MXD 6) が使用される。このMXD 6 もフィルムを形成するにたる分子量を有することが好ましく、濃硫酸中 1. 0 d l / g の濃度でかつ 3 0 °C の温度で測定した相対粘度 (η_{rel}) が 1. 1 以上、特に 1. 5 以上であることが望ましい。

【0009】本発明の珪酸塩複合体は、バリア性樹脂中に配合した結果アスペクト比が 5 0 以上、好ましくは 2 0 0 以上の微粉状のものである。この珪酸塩複合体に用いる層状珪酸塩としては、化学組成、結晶構造など変化に富んでおり、分類学的、あるいは命名法として確立されたものがない。ここで言う層状珪酸塩の特徴は層状結晶であって、鉱物学上はフィロシリケートに属し、その中で特に二枚の四面体層と一枚の八面体層からなる 2 : 1 型フィロシリケート、一枚の四面体層と一枚の八面体層からなる 1 : 1 フィロシリケートが挙げられる。

【0010】2 : 1 型フィロシリケートの代表的な鉱物としては、スメクタイト、バーミキュライト、マイカ、クロライト類があり、1 : 1 型フィロシリケートにはカオリン、サーペンティンなどがある。スメクタイト群には、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、ステブンスナイトなどがあり、バーミキュライト群にはトリオクタヘドラルバーミキュライト、ジオクタヘドラルバーミキュライトなどがあり、マイカ群には、フロゴパイト、バイオタイト、レピドライト、マスコパイト、バラゴナイト、クロライト、マーガライト、テニオライト、テトラシリシクマイカなどの組成物が挙げられる。これらのフィロシリケートは天然産出したものあるいは水熱合成法、熔融法、固相法などで合成した鉱物であってもよい。

【0011】これを珪酸塩複合体とするには正電荷有機化合物とイオン交換反応させることが必要である。上記正電荷有機化合物としては第一アミン、第二アミン、第三アミン及びそれらの塩化物、第四級アンモニウム、アミン化合物、アミノ酸誘導体、窒素含有複素環化合物あるいはホスホニウム塩が挙げられる。特に第四級アンモニウム化合物イオンが好ましい。具体的には、オクチルアミン、ラウリルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、アクリルアミン、ベンジルアミン、アニリン等に代表される第一アミン、ジラウリルアミン、ジテトラデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジステアリルアミン、N-メチルアミンなどに代表される第二アミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルミリスチルアミン、ジメチルパルミチル、ジメチルステアリルアミン、ジラウリルモノメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、N, N-ジメチルアニリンなどに代表される第三アミンを挙げることができる。

【0012】またテトラブチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、ジヘキシルジメチルアンモニウムイオン、ジオクチルジメチルアンモニウムイオン、ヘキサトリメチルアンモニウムイオン、オクタトリメチルアンモニウムイオン、ドデシルトリメチルアンモニウムイオン、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオン、ステアリルトリメチルアンモニウムイオン、ドコセニルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリエチルアンモニウムイオン、ヘキサ

デシルトリエチルアンモニウムイオン、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムイオン、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムイオン、ジオレイルジメチルアンモニウムイオン、N-メチルジエタノールラウリルアンモニウムイオン、ジプロパノールモノメチルラウリルアンモニウムイオン、ジメチルモノエタノールラウリルアンモニウムイオン、ポリオキシエチレンドデシルモノメチルアンモニウムイオン、アルキルアミノプロピルアミン四級化物などの第四級アンモニウムが挙げられる。

【0013】更にロイシン、シスチン、フェニルアラニン、トロシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、リジン、6-アミノヘキシルカルボン酸、12-アミノラウリルカルボン酸、N-ジメチル6-アミノヘキシルカルボン酸、N-nジメチル6-アミノヘキシルカルボン酸、N-nドデシルN, N-ジメチル10-アミノデシルカルボン酸、ジメチル-N-12-アミノラウリルカルボン酸などのアミノ酸誘導体、ピリジン、ピリミジン、ピロール、イミダゾール、プロリン、 γ -ラクタム、ヒスチジン、トリプトファン、メラミンなどの窒素含有複素環化合物を挙げることができる。

【0014】このうち正電荷第四級アンモニウムイオンとしては、一般式(1)
 $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+ \cdots \cdots (1)$

〔式中 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4

は同一または異なり、炭素数1ないし40のアルキル基、水素原子もしくは〔 $(CH_2CH_2O)_n R^5$ 基(R^5

は炭素数1~5のアルキル基または水素原子、 $n \geq 1$)〕であり、かつ $R^1 \sim R^4$ のうち一つ以上が $(CH_2CH_2O)_n R^5$

基〕でのものが特に好ましい。上記有機アンモニウムイオンにおけるアルキル基としては炭素数1~40である。具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、オクタデシルなどが挙げられる。また $(CH_2CH_2O)_n R^5$ 基の R^5

は、炭素数1~5のアルキル基または水素原子である。またnは1以上であるが、特に1~20が好適である。具体的にはヒドキシエチル、ヒドキシポリオキシエチレン、メトキシエチル、メトキシポリオキシエチレン、エトキシエチル、エトキシポリオキシエチレン、アルコキシエチル、アルコキシポリオキシエチレンなどを挙げることができる。

【0015】前記層状珪酸塩に正電荷有機化合物イオンを導入するには、該正電荷有機化合物を含む塩類を使用するのが有利である。そのような塩類としては Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 OH^- 、 CH_3COO^- などのアニオンとの塩を挙げることができる。層状珪酸塩に対する正電荷有機化合物の使用量としては、陽イオン交換容量(以下「CEC」という。)に対して0.1~10当量の範囲が好ましいが、特に0.3~5当量の範囲が好適である。正電荷有機イオン化合物の添加量がCECに対して0.1等量未満であるとガスバリア樹脂への層状珪酸塩の均一な分散性が低下する。一方10当量より多い時は層状珪酸塩が多過ぎるため均一な組成物となりがたく、バリア性樹脂層の物

性、成形性が低下する。なおCECは、例えばカラム浸透法（日本粘土学会編「粘土ハンドブック」第二版、第576～577項：技法堂出版）、メチレンブルー吸着法（日本ベントナイト工業会標準試験法、JBAS-107-91）などの方法で測定できる。

【0016】該珪酸塩複合体は、層状珪酸塩に上記の正電荷有機化合物をインターカレーションすることでイオン交換反応により得られるが、特に製造方法を特定する必要はない。例えば、層状珪酸塩の粉末を水やアルコールなどの溶媒で十分溶媒和させた後上記正電荷有機化合物を加え、攪拌し、層状珪酸塩の層間に存在する金属カチオンとイオン交換させる。その後生成した沈殿物をろ過、乾燥することにより珪酸塩複合体が得られる。その際に未反応の正電荷有機化合物を洗浄して取り除いてもよい。

【0017】バリア性樹脂に対する珪酸塩複合体の添加量としては、ガスバリア性樹脂100重量部に対し0.05～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。0.05重量部未満の配合においてはガスバリア性向上が不十分となり、20重量部を越える配合においては透明性、成形性を低下させる。バリア性樹脂に対する珪酸塩複合体の添加方法はその方法は特に限定しないが、例えばバリア性樹脂に珪酸塩複合体を直接熔融混練する方法、マスターバッチを作成してから混練する方法などが選択できる。混練に際しては単軸押出機、二軸押出機、プラベンダー、ニーダー、バンバリーミキサーなどを用いることができる。

【0018】ガスバリア性樹脂に珪酸塩複合体を配合した結果、該珪酸塩複合体はバリア性樹脂中においてその長径Lと短径Sを測定してアスペクト比の度数分布曲線を求めアスペクト比200以上のものが10%（個数）以上、好ましくは250以上の形態になることが好ましい。この結果バリア性樹脂組成物は酸素ガスまたはCO₂

ガスに対するガスバリア性が大幅に改善され、これを配合しないガスバリア性樹脂と比較するとガス透過量が1/2～1/5になるため、ガスバリア層の厚さを薄くするすなわちバリア性樹脂の使用量を減らすことが可能となる。現実には、他のバリア性樹脂に比して低いガスバリア性を同等とするため及び加工性の低下、特に延伸ブロー成形した際にピンホールなどの発生を防ぐことが必要なために使用量はあまり減らさないことが好ましく、この量は二軸延伸ブローボトルのガス透過性により決定されるべきものである。この測定法としては、珪酸塩複合体の短径Sは成形品をクライオミクロトームにて超薄切片を切削し、透過型電子顕微鏡（TEM）観察像からマトリックス樹脂中の個々の分散層の厚みを求める。一方長径Lは、ミクロトームによる調整法では最大径が正確に求めることができないため、あらかじめ水中に分散させた層状珪酸塩を親水基板上に累積した累積膜を調整する。この水中に分散させる層状珪酸塩は、好ましくは樹脂中に分散させたものについて、マトリックス樹脂を有機溶媒などによって溶解除去し、得られた珪酸塩複合体が良い。この基板を原子間力顕微鏡（AFM）を用いて各粒子の最大長径を求めることができる。

【0019】本発明の二軸延伸ブローボトルは、ポリエステル樹脂、特にPETと上記のバリア性樹脂組成物とをPET/上記のバリア性樹脂組成物/PETの

3層構成のものであり、まず射出成形により3層構成のパリソンを成形し、これを二軸延伸ブロー成形することにより製品のボトルとすることにより成形することができる。射出成形、延伸ブロー成形は通常の二軸延伸ブローボトル製造の際に用いるものと実質的に同一の方法によることができる。

【0020】

【実施例】（珪酸塩複合体：「複合体-1」の製造）60℃の蒸留水（10L）に、層状珪酸塩として合成マイカ〔コープケミカル社製「ME-100」、陽イオン交換容量（CEC）＝107 meq/100 g〕を200 g投入分散した。またCECに対して1当量の塩化ドデシルメチルヒドロキシエチルアンモニウム（市販試薬）を蒸留水に分散させた後、上記層状珪酸塩分散溶液に添加し、60℃で2時間攪拌した。生成した沈殿物を洗浄、ろ過、乾燥した後、平均粒径5ミクロンに粉碎し、珪酸塩複合体（以下「複合体-1」という。）を得た。複合体-1の層間に挿入された有機アンモニウムイオン化合物は、X線回折装置（理学電気社製、RINT2000、CuK α -40 kV, 20 mA）を用いて層間距離を測定し、層間距離が18.7 Åに増大する（合成マイカの層間距離：9.6 Å）ことが確認できた。また有機アンモニウムイオンの含有量は、TG-DTAを用いて測定した結果23重量%であった。

【0021】（「複合体-2」及び「複合体-3」の製造）有機アンモニウムイオン化合物として、塩化ドデシルメチルジメトキシエチルアンモニウム（市販試薬）を用いた以外は、上記と同様にして珪酸塩複合体（以下「複合体-2」という。）を得た。複合体2の相関距離は21.0 Å、有機アンモニウムイオン化合物の含有量は25%であった。層状珪酸塩としてCEC＝98 meq/100 gの天然モンモリロナイト（クニミネ工業（株）製：クニピアF）を用いた以外は実施例1と同様にして珪酸塩複合体（以下「複合体-3」という。）を得た。複合体-3の層間距離は19.2 Å、有機アンモニウムイオン化合物の含有量は29重量%であった。

（タルク）層状珪酸塩としてタルク（林化成（株）製：5000S）を正電荷有機化合物で変性せずそのまま使用した。

【0022】（使用樹脂）バリア性樹脂及び構造材樹脂は下記の樹脂を使用した。

■MXD6ナイロン三菱瓦斯化学株式会社製、MXナイロン60079：相対粘度＝2.7、メルトインデックス＝2 g/10分（測定温度＝260℃、荷重＝2160 g）

■EVOH株式会社クラレ製、エバーレEP-E105：エチレン共重合体比率＝44モル%、融点＝165℃、メルトインデックス＝5.5 g/10分（測定温度＝190℃、荷重＝2160 g）のエチレンービニルアルコール共重合体。

■ポリエチレンテレフタレート樹脂日本ユニペット株式会社製、ユニペットRT543：極限粘度（IV＝0.75）

【0023】（アスペクト比の測定方法）短径Sは、成形したボトルの断片をクライオシステムを有するマイクロームにてバリアー層の断面から90 nmの超薄切片を切削し、透過型電子顕微鏡TEM（JEOL社製

JEM-2010)で加速電圧120kVにて観察像を得た。長径Lは珪酸塩複合体に用いる原料層状珪酸塩の0.1%水分散液を調整し、酸処理したガラス基板上に滴下して観察基板を調整した。観察基板上的層状珪酸塩の画像は、原子間力顕微鏡AFM(DI Instruments社製Nanoscope III)を用いて、Nanoprobe integral cantilever(Si_3N_4)を使用し、室温、空気雰囲気においてタッピングモードで得た。なおアスペクト比は $R=10\%$ における値を示す。

【0024】(実施例1~4)MXD6ナイロンに複合体-1を2重量%配合し(実施例3は複合体-2、実施例4は複合体-3を使用)、二軸押出機で温度260℃にて熔融混練し、MXD6系珪酸塩複合体コンポジットを得た。多層インジェクション成形機(日精ASB-50HT)でシリンダー温度280℃、金型温度30℃で、中間層をMXD6系珪酸塩複合体コンポジット、その両面がPET層よりなる多層プリフォーム(重量29g、高さ110mm、直径25mm)を得た。次いでその多層プリフォームをKrupp社製ストレッチブロー成形機を使用して、100℃に温度調節し、圧縮空気を用いて延伸ブロー成形して、容量500ml、ボトル胴部の平均肉厚400 μm (外側PET/MXD6系珪酸塩複合体コンポジット/PET内側:200/30/170 μm)、高さ200mmのボトルサンプルを得た。

【0025】(実施例5~8)EVOHに複合体-1を2重量%配合し(実施例7は複合体2、実施例8は複合体-3を使用)、二軸押出機で温度200℃にて熔融混練し、EVOH系珪酸塩複合体コンポジットを得た。多層インジェクション成形機(日精ASB-50HT)でシリンダー温度280℃、金型温度30℃で、中間層をEVOH系珪酸塩複合体コンポジット、その両面がPET層よりなる多層プリフォーム(重量29g、高さ110mm、直径25mm)を得た。次いでその多層プリフォームをKrupp社製ストレッチブロー成形機を使用して、100℃に温度調節し、圧縮空気を用いて延伸ブロー成形して、容量500ml、ボトル胴部の平均肉厚400 μm (外側PET/EVOH系珪酸塩複合体コンポジット/PET内側:200/20/180 μm)、高さ200mmのボトルサンプルを得た。

【0026】(比較例1)多層インジェクション成形機(日精ASB-50HT)でシリンダー温度280℃、金型温度30℃で、中間層をMXD6ナイロン、その両面がPET層よりなる多層プリフォーム(重量29g、高さ110mm、直径25mm)を得た。次いでその多層プリフォームをKrupp社製ストレッチブロー成形機を使用して、100℃に温度調節し、圧縮変気を用いて延伸ブロー成形して、容量500ml、ボトル胴部の平均肉厚400 μm (外側PET/MXD6/PET内側:200/30/170 μm)、高さ200mmのボトルサンプルを得た。

【0027】(比較例2)多層インジェクション成形機(日精ASB-50HT)でシリンダー温度280℃、金型濃度30℃で、中間層をEVOH、その両面がPET層よりなる多層プリフォーム(重量29g、高さ110mm、直径25

mm)を得た。次いでその多層プリフォームをK r u p p社製ストレッチブロー成形機を使用して、100℃に温度調節し、圧縮空気を用いて延伸ブロー成形して、容量500ml、ボトル胴部の平均肉厚400 μ m(外側PET/EVOH/PET内側:200/20/180 μ m)、高さ200mmのボトルサンプルを得た。

【0028】(比較例3)MXD6ナイロンにタルクを4重量%配合し、二軸押出機で温度260℃にて熔融混練し、MXD6・タルクコンポジットを得た。多層インジェクション成形機(日精ASB-50HT)でシリンダー温度280℃、金型温度30℃で、中間層をMXD6・タルクコンポジット、その両面がPET層よりなる多層プリフォーム(重量29g、高さ110mm、直径25mm)を得た。次いでその多層プリフォームをK r u p p社製ストレッチブロー成形機を使用して、100℃に温度調節し、圧縮空気を用いて延伸ブロー成形して、容量500ml、ボトル胴部の平均肉厚400 μ m(外側PET/MXD6・タルク/PET内側:200/30/170 μ m)、高さ200mmのボトルサンプルを得た。

【0029】(比較例4)EVOHにタルクを4重量%配合し、二軸押出機で温度200℃にて熔融混練し、EVOH・タルクコンポジットを得た。多層インジェクション成形機(日精ASB-50HT)でシリンダー温度280℃、金型温度30℃で、中間層をEVOH・タルクコンポジット、その両面がPET層よりなる多層プリフォーム(重量29g、高さ110mm、直径25mm)を得た。次いでその多層プリフォームをK r u p p社製ストレッチブロー成形機を使用して、100℃に温度調節し、圧縮空気を用いて延伸ブロー成形して、容量500ml、平均肉厚460 μ m(外側PET/EVOHタルク/PET内側:200/20/180 μ m)、高さ200mmのボトルサンプルを得た。尚、実施例及び比較例におけるガスバリア層の組成、バリア性樹脂の全体に対する含有量及びボトルの酸素透過度を表1に示す。酸素ガス透過度は、モダンコントロール社製MOCON

OX-TRAN100Aにより測定した。測定条件は、23℃で内面が75%RH、外面RH50%RHである。

【0030】

【表1】

実験番号	バ リ ア 層 組 成				酸素透過度 (cc/ft ² /day)	アスペクト比
	使用コン ボジット	珪酸塩複合 体含有量**	使用バリア性樹脂 種類	使用量		
実施例1	複合体-1	2重量%	MXD6	8**	0.0060	350
実施例2	複合体-1	4重量%	MXD6	8	0.0030	350
実施例3	複合体-2	4重量%	MXD6	8	0.0025	320
実施例4	複合体-3	4重量%	MXD6	8	0.0035	100
実施例5	複合体-1	2重量%	EVOH	5	0.0015	330
実施例6	複合体-1	4重量%	EVOH	5	0.0006	330
実施例7	複合体-2	4重量%	EVOH	5	0.0005	300
実施例8	複合体-3	4重量%	EVOH	5	0.0007	50
比較例1	---	-	MXD6	8	0.0100	---
比較例2	---	-	EVOH	5	0.0030	---
比較例3	タルク	4重量%	MXD6	8	0.0095	10
比較例4	タルク	4重量%	EVOH	5	0.0025	10

* 1 : ガスバリア層中の複合体の配合量 (重量%)

* 2 : ボトル構成材中のバリア性樹脂層の含有量 (重量%)

【0031】

【発明の効果】本発明は、ビール、コーラ、サイダーのごときCO₂

ガスを含有し、CO₂

ガスの漏洩と品質面から酸化を嫌う液体を収納するに好適なガスバリア性に優れたポリエステル樹脂系二軸延伸ブローボトルに関し、特に酸素ガス及びCO₂

ガスのバリア性を改善したポリエステル樹脂二軸延伸ブローボトルを提供するものである。この二軸延伸ブローボトルは、構造材樹脂としてポリエステル樹脂を使用し、中間層として加工性に優れたEVOHまたはMXD6をバリア性樹脂として使用し、軽量で、剛性が高く、耐熱性があり、透明性、耐衝撃性、ガスバリア性並びに生産性に優れたポリエステル樹脂製の多層二軸延伸ブローボトルの開発に成功したものであり、CO₂

ガス含有飲料の容器として長いシェルフライフを有する容器であり、極めて優れたものである。